

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



بهبود سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء نانوکامپوزیت (پلیمر- سرامیک) در مهندسی بافت*

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی[۱]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79359.1083

چکیده هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژ AZ31 به منظور بهبود مقاومت به خوردگی، زیست فعالی و زیست سازگاری این آلیاژ است.پس از اصلاح سازی سطح آلیاژAZ31 بااستفاده از روش اکسیداسیون میکروجرقه در ولتاژV45-60 وزمان ۶۰-۳۰دقیقه درمحلول SBF نمونه ها مورد آزمایش قرار گرفت. اعمال ولتاژ و زمان‌های مختلف، منجر به ایجاد لایه ای مناسب برروی سطح منیزیم شد. نتایج حاصل از تست امپدانس الکتروشیمایی نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31 آندایز شده است. به منظور بررسی نمونه ها از تست های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژ AZ31 شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31افزایش یافت(درصد جذب آب از ۱/۷درصد به ۳/۵ درصدافزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹درجه به ۲۸درجه میشود .با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۰ تا ۹۰درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می باشند اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31منجربه ایجاد یک لایه متخلخل و ناهموار برروی سطح شده و در نتیجه منجربه ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. بمنظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه ها می تواند به عنوان معیاری از زیست فعالی در نظر گرفته شود. اعمال پوشش بالاترین قابلیت تشکیل آپاتیت ورهایش کنترل شده یون و کمترین سرعت خوردگی را ازخود نشان داد به گونه‌ای که می‌تواند انتخاب مناسبی برای ایمپلنت‌های استخوانی باشد.

واژه‌های کلیدی آندایز، پوشش، آلیاژ منیزیم، استخوان، امپدانس الکتروشیمیایی.

Improvement the Surface of AZ31 Alloy for Using in Tissue Engineering Application

Farzad Soleimani

Abstract *The main purpose of this research is to apply micro spark oxidation coating on AZ31 alloy in order to improve the corrosion resistance, bioactivity and biocompatibility of this alloy. After modifying the surface of AZ31 alloy using micro spark oxidation method at 60-45V voltage and 30-60 minutes in SBF solution, the samples was tested. Applying different voltages and times led to the creation of a suitable layer on the magnesium surface. The results of the electrochemical impedance test show the improvement of the corrosion resistance of the anodized AZ31 alloy. In order to examine the samples, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis with X-ray energy dispersive analysis (EDS) were used. The application of anodizing coating (MAO) led to the hydrophilicity of the surface of the AZ31 alloy, and as a result, the amount of water absorption on the surface increased compared to the AZ31 alloy (the percentage of water absorption increased from 1.7% to 3.5%) according to the results of applying the anodizing coating of AZ31 It leads to a decrease in the wetting angle from 79 degrees to 28 degrees. Considering that the wetting angle was between 0 and 90 degrees, all the surfaces are hydrophilic, applying the micro spark oxidation treatment on the surface of the AZ31 sample leads to the creation of a porous and uneven layer on the surface and in The result leads to the creation of a suitable substrate for the application of secondary coating. In order to evaluate the ability of apatite formation on the samples, simulating body fluid (SBF) test was used. The results show that the formation of apatite layer on the surface of the samples can be considered as a measure of bioactivity. The application of the coating showed the highest ability to form apatite, the controlled release of ions and the lowest corrosion rate, so that it can It is a good choice for bone implants.*

Keywords Anodizing, Coating, Magnesium Alloy, Bone, Electrochemical Impedance.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۱۳ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول : استادیار، دانشگاه پیام نور.

Email: f.soleymani52@pnu.ac.ir

مقدمه

در قرن ۱۹ میلادی همزمان با انقلاب صنعتی، استفاده از فلزات به عنوان مواد کاشتنی در بدن توسعه یافت [1,2]. اولین استفاده از کاشتنی‌های فلزی در بدن برای بازسازی استخوان‌های شکسته شده، گزارش شده است. کاشتنی‌های فلزی در جراحی-های ارتوپدی به دو شکل موقتی و دائمی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه فلزات کاربردهای گسترده‌تری در جراحی‌های ارتوپدی و دندانی دارند. تنها تعداد اندکی از آن‌ها زیست سازگار بوده و به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار می-گیرند [3,4]. از میان این فلزات منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آزادسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست تخریب پذیری آن در محیط شبیه سازی شده بدن، به طور گسترده به عنوان ایمپلنت‌های موقت در کاربردهای پزشکی و ارتوپدی مورد توجه قرار گرفته است. اولین استفاده کلینیکی از منیزیم به عنوان ایمپلنت ارتوپدی به بیش از ۱۰۰ سال پیش بر می‌گردد [5,6]. در سال ۱۹۰۰، پایر (payer) برای اولین بار استفاده از ورق های منیزیمی در کاربرد های ارتوپدی را معرفی کرد. در سال ۱۹۰۶، لامبوت (lambotte) تلاش‌هایی برای ترمیم شکستگی استخوان در انسان با استفاده از ورق‌های منیزیمی و پیچ‌های آهنی انجام داد. متأسفانه با به کار گیری منیزیم و آهن با هم، باعث خوردگی بسیار سریع منیزیم به دلیل واکنش‌های الکتروشیمیایی و عدم پایداری کافی ایمپلنت‌های منیزیمی شد [7,8]. وربروگ (verbrugge) از پیچ و پلاک منیزیمی برای درمان یک شکستگی در شانه یک کودک استفاده کردند و سه هفته بعد مشاهده نمودند که ایمپلنت‌های منیزیمی به‌صورت کامل تجزیه شده و هیچ خط شکستی هم قابل مشاهده نبود. در سال ۱۹۴۸، ترویتسکی (troitskii) و همکارانش از آلیاژهای منیزیم–کادمیوم برای بهبود ۳۴ نفر استفاده کردند [9,10]. نتایج نشان می‌داد که با تجزیه و تخریب آلیاژ منیزیم، بافت استخوان به‌صورت موفقیت آمیزی شکل گرفت. آن‌ها دلیل این امر را تولید یون-های OH- در اثر تجزیه کاشتنی منیزمی در داخل بدن و در نتیجه افزایش pH محیط در اطراف کاشتنی می‌دانستند. ترویتسکی و همکارانش بیان کردند که آزاد شدن منیزیم در اطراف بافت ملتهب می‌تواند باعث خنثی شدن محیط اسیدی اطراف بافت شود و به بهبود بهتر و سریعتر بیمار کمک کند [10].

اگر چه آلیاژ های منیزی می پتاذ سیل ب سیار بالایی را در جراحی و عفونت‌های مر بوط به ا سکلت ا ستخوانی از خود نشان دادند، اما تلاش‌های ب سیار ز یادی برای ا صلاح سازی آلیاژهای منیزیم به من ظور کاربرد گ سترده کلینی کی به دل یل خواص خوردگی ضعیف آن‌ها در حال انجام است [3,4].

نرخ تخریب بالای منیزیم و آلیاژهای منیزیم در محیط فیزیولوژیکی بدن، منجر به کاهش استحکام مکانیکی ایمپلنت قبل از درمان کامل بافت استخوان می‌شود [5]. دو مکانیزم کلی برای کاهش نرخ تخریب منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد که مکانیزم اول ،شامل آلیاژ کردن آن با عناصر زیست سازگار به منظور کاهش نرخ خوردگی منیزیم است و مکانیزم دوم شامل اصلاح سازی سطح ایمپلنت به منظور فراهم آوردن یک لایه محافظ بین ایمپلنت و محیط فیزیولوژیکی بدن است [11,12].

بنابراین هدف از انجام این تحقیق بهبود رفتارزیست فعالی آلیاژ AZ31 از طریق اعمال پوشش میکروجرقه است. در این تحقیق به منظور بررسی قابلیت تشکیل آپاتیت بر روی نمونه و تغییرات وزنی بعد از اعمال پوشش میکروجرقه، نمونه در محلول شبیه ساز بدن و محلول بافر فسفات قرار داده شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. ایجاد پوشش چند لایه که با اهداف چندگانه مانند افزایش مقاومت خوردگی و زیست سازگاری همچنین ایجاد پوشش واسطه به منظور چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی آلیاژ منیزیم

در ا ین پژوهش ، از آل یاژ من یزیم ت جاری AZ31، به ع نوان زیرلایه استفاده شد به همین منظور نمو نه هایی به اب عاد 2×2 سانتی متر به ضخامت ۵ میلیم تر از ورق AZ31 با ا ستفاده از وایرکات تهیه شد. سطح نمونه‌ها توسط سنباده های ۳۲۰–۸۰۰–۱۰۰۰و۲۴۰۰ سنباده زنی شد. سپس به من ظور ر فع آ لودگی و چربی زدایی از سطح زیر لایه‌ها، نمونه‌ها در م حیط ا ستون به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. در نها یت زیرلایه ها در دمای محیط خشک و آماده پوشش د هی شدند (جدول ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	WP

اعمال لایه اکسیدی با استفاده از روش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)
(Micro-are Oxidation Coating)

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلوئور استفاده شده است [13] به این منظور محلول حاوی 50 گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH)، 50 گرم در لیتر سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه ی محلول یک نواخت، فرایند اکسیداسیون میکروجرقه با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم انجام گرفت. نمونه های منیزیم تهیه شده ، در نقش آند قرار گرفته و یک نمونه فولاد زنگ نزن 316 L در نقش کاتد انتخاب شد. فاصله تیغه ها از هم دو سانتی متر انتخاب شد. فرآیند اکسیداسیون میکروجرقه تحت ولتاژهای ۴۵ و ۳۰ ولت و در مدت زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه انجام شد. انتخاب ولتاژ و زمان بر مبنای انجام تحقیقات و آزمون‌های سعی و خطا انتخاب شد.

انجام آزمون خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی تمامی نمونه ها از آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF, pH=7.4) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با مدل PARATAT 2273 استفاده شد. به این منظور از یک سلول الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود که نمونه ها در موقعیت الکترود کاری، الکترود پلاتین در موقعیت الکترود شمارنده و الکترود نقره-کلرید نقره اشباع شده در موقعیت الکترود مرجع قرار گرفتند. تمامی آزمون های خوردگی پس از رسیدن به حالت پایا پس از ۶۰ دقیقه انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در سرعت روبش یک میلی ولت بر ثانیه انجام شد و محدوده فرکانس برای آزمون EIS بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد. منحنی-های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز رسم شدند. به منظور بررسی سطح نمونه قبل و بعد از آزمون خوردگی ازآزمون های پراش پرتو ایکس، آنالیز عنصری و میکرو سکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

بررسی رفتار زیست فعالی و زیست تخریب پذیری نمونه ها

آزمون غوطه وری در مایع شبیه سازی شده در بدن (SBF) (Scaning Electron Microscope) به منظور بررسی زیست فعالی نمونه های ساخته شده، انجام شد. (جدول ۲) [13] به منظور بررسی خواص زیست فعالی نمونه های ساخته شده و بررسی پیوند های موجود و تشخیص حضور لایه آپاتیت در پوشش از روش های طیف سنجی فرو سرخ با تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR)، در محدوده $400^{-1} - 2400\text{cm}^{-1}$ و با نرخ روبش 2cm^{-1} انجام شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی سطی و ترکیب شیمیایی نمونه ها قبل و بعد از آزمون خوردگی در زمان های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30) با ولتاژ ۳۰Kv و تحلیلگر عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (PhilipsXL30 EDS) (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) استفاده شد.

جدول ۲ مقایسه ترکیب شیمیایی مایع SBF با پلاسمای خون [7]

یون	غلظت یون در محلول (Mm) SBF	غلظت در پلاسمای خون (Mm)
Na^+	142	142
K^+	5	4
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	147.8	103
HCO_3	4.2	27
HPO_4	1	1
SO_4^{2-}	0.5	0.5
Ph	7.4	7.4

بررسی رفتار آبدوستی و آبگریزی پوششMAO

به منظور بررسی تاثیر افزودن نانو ذره بغدادیت بر رفتار آبدوستی و یا آبگریزی پوشش پلیمری اعمالی بر روی منیزیم AZ31 از آزمون ترشوندگی به کمک استاندارد ASTM D5964 با استفاده از دستگاه زاویه یاب از قطره ای با حجم ۲ میکرولیتر استفاده شد که توسط یک نازل مدل JV62782 روی سطح نمونه‌ها گذاشته می‌شد. متداول ترین روش برای اندازه گیری زاویه تماس روش قطره بی پایه است. برای اندازه گیری زاویه ی تماس با ایر ماس قطره آب با سطح (2μl of DI water , CA – 500 A , Iran) استفاده

شد این دستگاه حاوی یک بخش تصویر برداری از قطره ا ست که سطح تماس قطره ی ب با سطح نمونه پس از ده ثانیه عکس برداری می کند این تست در تکرار های سه تایی انجام شد و نتایج مربوطه به صورت مقادیر میانگین گزارش شدند. سپس با استفاده از نرم افزار image J متوسط زاویه تر شوندگی گزارش شد.

نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح نمونه در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه در شکل (۱- الف) نشان داده شده است. همانطور که از این شکل که مربوط به نمونه MAO مشخص است در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه یک لایه اکسیدی با مورفولوژی متخلخل بر روی سطح ایجاد شده است

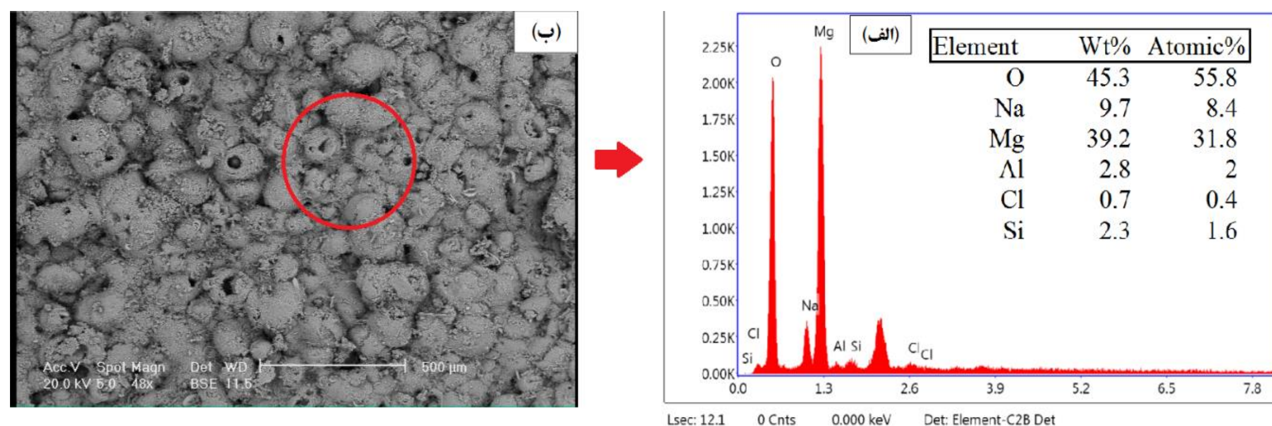
در واقع دلیل ایجاد این نوع مورفولوژی بر روی سطح، ایجاد حباب‌های گازی در حین فرایند پلاسما است [14]. در واقع ایجاد ذوب موضعی در حین فرایند پلاسما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم بر روی سطح می‌شود. این لایه ایجاد شده بر روی سطح آلیاژ AZ31 از دو قسمت متراکم داخلی و متخلخل خارجی ایجاد شده است. قسمت متراکم داخلی منجر به اتصال پوشش اکسیدی ایجاد شده به زیرلایه منیزیمی شده و کاملا متراکم و بدون هیچ تخلخلی است. اما لایه بیرونی متخلخل همانطور که دیده می‌شود در تصاویر، پر از تخلخل و ترک بوده که منحصرا به دلیل آزاد شدن حباب‌های گازی و تنش‌های حرارتی است. ایجاد چنین لایه‌ای از رسیدن محلول خورنده به زیرلایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می‌تواند به زیرلایه برسد و منجر به خوردگی زیرلایه شود [14,15].

بنابراین با مشاهده تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه آندایز شده در شکل (۱-الف) می‌توان یک لایه اکسیدی و ذرات پراکنده شده فورسترت بر این سطح مشاهده می‌شود. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد پوشش های اعمالی روی کاشتنی های فلزی ان است که بافت بتواند به داخل پوشش نفوذ کند و پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود. نتایج حاصل از EDS از سطح نمونه آندایز شده (شکل ۱-ب) حضور عناصر Si، O و Mg را تایید میکند که نشان‌دهنده حضور MgO و فورستریت بر روی سطح نمونه است. حضور این لایه متخلخل و ناهموار بر روی سطح علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه AZ31 به دلیل لایه اکسیدی ایجاد شده منجر به بهبود چسبندگی پوشش پلیمری به زیرلایه می‌شود [13].

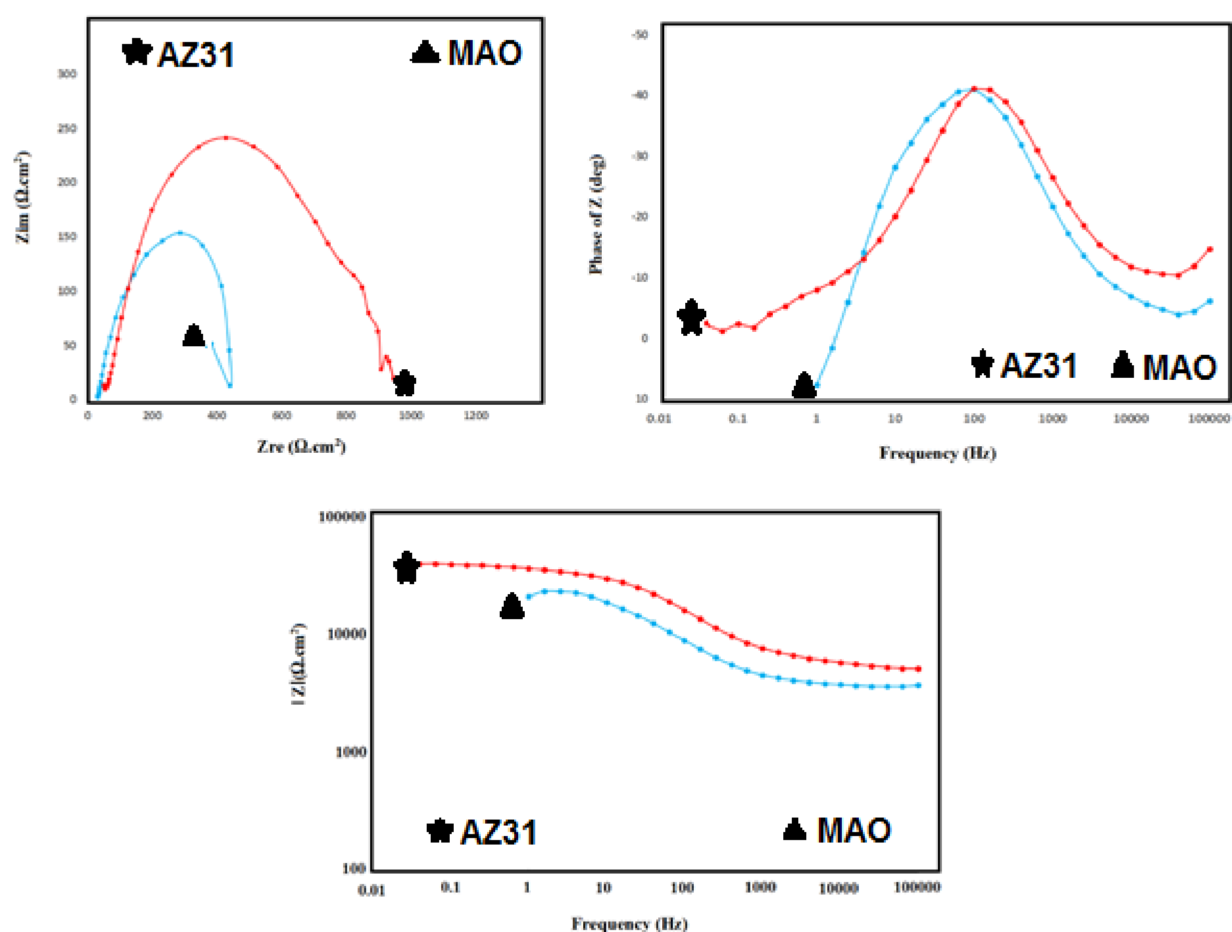
بر طبق نمودارهای ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی که به ترتیب در شکل (۲- الف-ج) نشان داده شده است، اعمال پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO) بر روی زیرلایه AZ31 ،تغییرات چشمگیری در مقاومت به خوردگی این آلیاژ ایجاد کرده است. نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه AZ31 بدون پوشش دارای یک شبه-حلقه ظرفیت (از فرکانس بالا تا متوسط) و یک شبه-حلقه القایی (در فرکانس پایین) بوده که به ترتیب به انتقال بار و فرایند جذب و واجذب آنیون در سطح نمونه منیزیمی بدون پوشش نسبت داده می‌شود. مشاهده حلقه ظرفیت از فرکانس‌های بالا تا متوسط در AZ31 به دلیل حضور لایه اکسیدی است که می‌تواند تا حدودی از خوردگی فلز محافظت کند اما این کافی نبوده است. حضور حلقه القایی (L_1،R_L) در مدار معادل الکتریکی مربوط به نمونه AZ31 نشان از رفتار ضعیف لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح دارد که منجر به ایجاد خوردگی موضعی در سطح آلیاژ می‌شود. بر اساس نتایج امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه پوشش‌دار (شکل (۲)، رفتار مقاومت به خوردگی بهتر نمونه MAO نسبت به نمونه AZ31 (قطر حلقه ظرفیت بزرگتر) نشان می‌دهد. منحنی بد (Bode) و فاز (Phase) نمونه پوشش دار و بدون پوشش در شکل (۲-الف و ج) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود امپدانس برای نمونه بدون پوشش و با پوشش MAO در ناحیه با فرکانس پایین به ترتیب از 1980 به 4650 افزایش یافته است. با توجه به منابع گفته می‌شود که هرچه میزان امپدانس در محدوده فرکانس پایین، بالاتر باشد در نتیجه میزان مقاومت به خوردگی ماده بالاتر خواهد بود.

پزو (Pozzo) و همکارانش [16] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنیپن (genipin) کراس لینک کردند و روی سطح آن پوشش دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه گیری شد. نتایج خوردگی نشان می داد که نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با کلاژن کراسلینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد پوشش پلیمری باعث

کاهش نرخ خوردگی نمونه پوشش داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می‌داد که زیرلایه AZ31 پوشش داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به زیرلایه بدون پوشش می‌باشد. نتایج خوردگی نشان می‌دهد که نمونه پوشش داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود داده است.

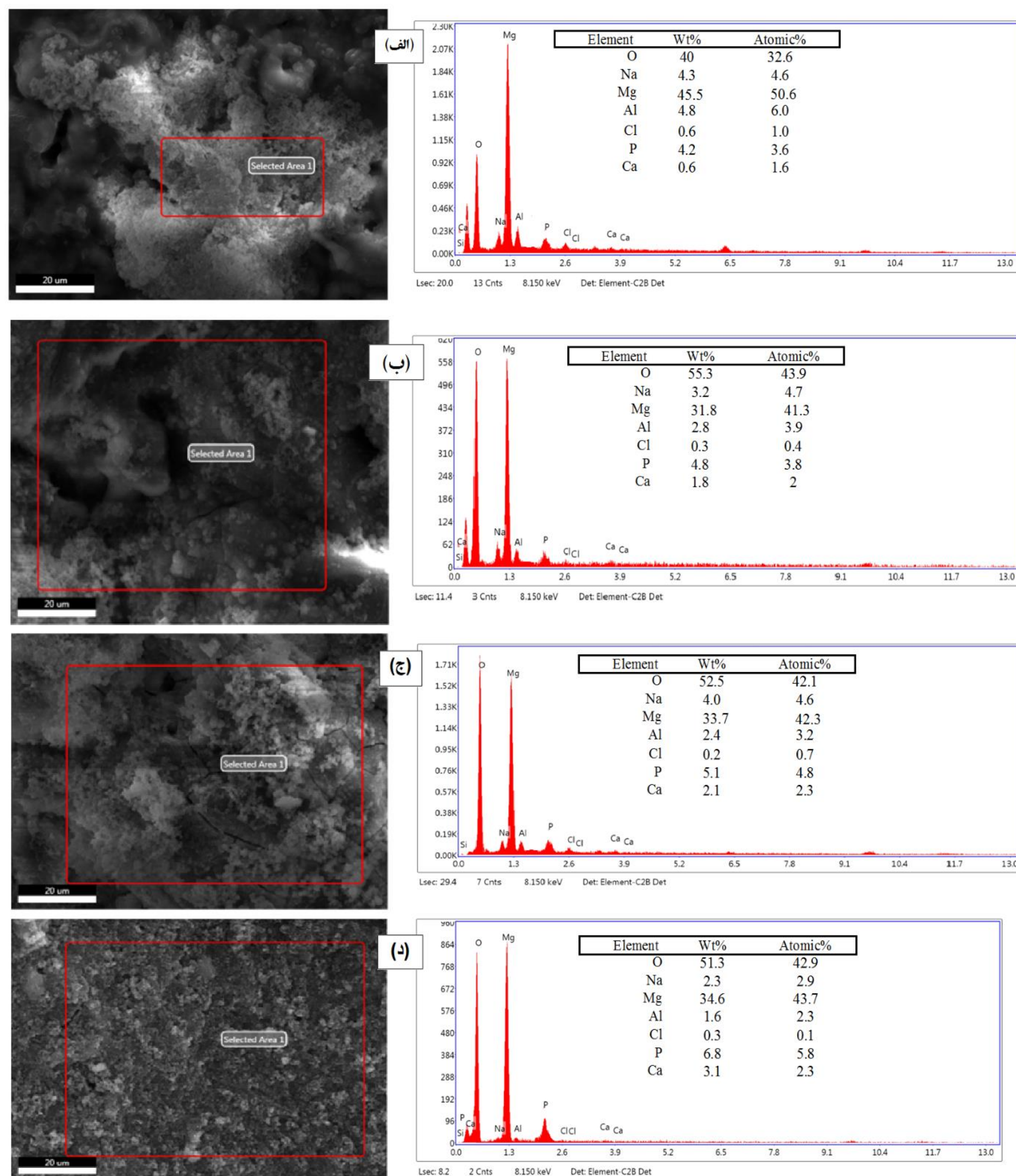


شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه MAO. (ب) آنالیز عنصری از سطح نمونه MAO



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی: (الف) فاز، (ب) نایکوئیست، (ج) بد

شکل (۳) تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO) بعد از ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود،یک لایه رسوبی بر روی نمونه‌ها دیده می‌شود که انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول SBF میزان رسوبات تشکیل شده بر روی سطح افزایش یافته است. همانطور که انتظار می‌رفت با اعمال پوشش MAO بر روی سطح نمونه AZ31 میزان مقاومت به خوردگی افزایش یافته است و از میزان خوردگی حفره‌ای کاسته شده است. اما همچنان حضور ترک و حفره در سطح دیده می‌شود به علاوه حضور مورفولوژی متخلخل بر روی سطح منجر به نفوذ الکترولیت به داخل حفرات و رسیدن به لایه AZ31 شده و در نتیجه خوردگی اتفاق می‌افتد.



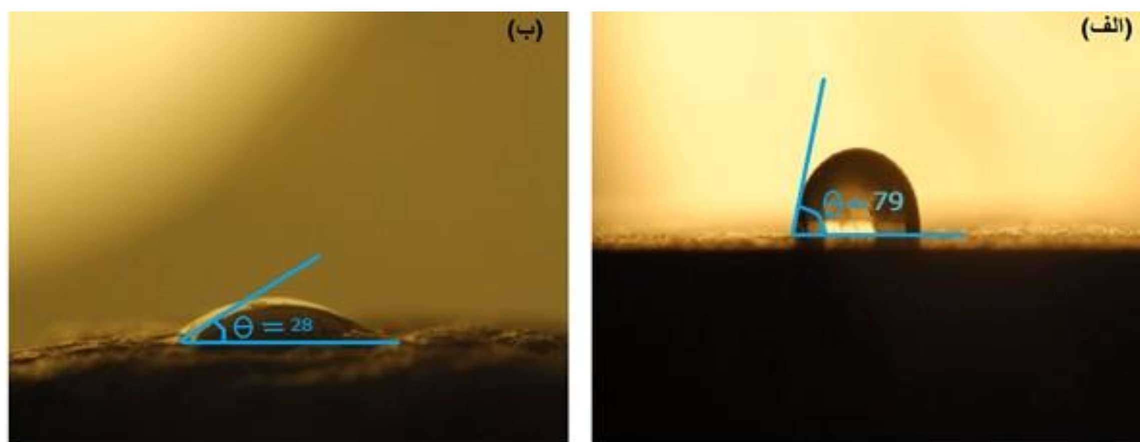
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج آنالیز عنصری نمونه MAO پس از (الف) ۷، (ب) ۱۴، (ج)۲۱ و (د) ۲۸ روز

نتایج آنالیز عنصری بر روی نمونه MAO در زمان‌های مختلف غوطه وری که در شکل (۳) نشان داده شده است گواه آن است که مقدار کمی ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح نمونه تشکیل شده است. حضور مقادیر بالای منیزیم و اکسیژن بر روی سطح که با افزایش زمان غوطه‌وری نیز افزایش یافته است گواه حضور محصولات خوردگی، اکسید منیزیم (منیزیم هیدروکسید) در کنار ترکیبات کلسیم–فسفاتی است.

همانطور که در منابع مختلف نیز اشاره شده است حضور یون کلر در محلول شبیه سازی بدن می‌تواند لایه اکسیدی و هیدروکسیدی بر روی سطح AZ31 آندایز شده را تخریب کرده و منجر به ایجاد حفرات در سطح شود و در نتیجه منجر به خوردگی زیرلایه شود. در اثر این عملکرد یون کلر میزان مقاومت به تخریب‌پذیری آلیاژ پایه منیزیمی در محیط SBF کاهش یافته و در نتیجه مقاومت کل ایمپلنت را کاهش می‌دهد [16]. بنابراین اگر این کاشتنی با این شرایط در محیط فیزیولوژیک بدن استفاده شود منجر به مرگ بافت در اطراف ایمپلنت می‌شود که صرفا می‌تواند به دلیل میزان رهایش بالای یون منیزیم و ترکیبات هیدروکسید منیزیم در بدن باشد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد ترکیبات هیدروکسید منیزیم ایجاد شده ناشی از خوردگی زیرلایه نیز پایدار نبوده و در حضور کلر تجزیه شده و در نتیجه نمی‌تواند به عنوان لایه محافظ عمل کند [14].

بنابراین همانطور که قبلا نیز اشاره شده است اعمال پوشش پلیمری به همراه ذرات تقویت کننده که قابلیت تشکیل ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح را افزایش دهد راه‌کاری جهت مقابله با کنترل میزان تخریب‌پذیری خواهد بود. در کارهای مشابه که توسط محققان انجام شده است [14,15] به این مهم اشاره شده است که تشکیل ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح کاشتنی منیزیمی تا حد زیادی قادر به کاهش میزان تخریب‌پذیری آن بوده است. زیرا که این ترکیبات در محیط حاوی یون کلر بسیار مقاوم و پایدار بوده و مانند لایه هیدرواکسید منیزیم به راحتی تخریب نمی‌شود. بنابراین می‌تواند میزان تخریب‌پذیری را کنترل کند، نرخ خوردگی را تا حد زیادی کاهش دهد و همچنین منجر به بهبود اتصال کاشتنی به بافت بدن و تثبیت آن در بدن شود.

تر شوندگی سطح یک عامل کلیدی و تاثیر گذار بر عملکر خوردگی و زیست فعالی بیومواد است [12] به منظور بررسی آبگریز و یا آبدوست بودن پوشش حاصل بر روی آلیاژ AZ31 آندایز شده از آزمون زاویه سطح تماس استفاده شد. نمونه های پوشش داده شدهMAO و بدون پوششAZ31 با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس آب مشخص شده است. با کاهش زاویه تماس آب با سطح، تر شوندگی سطح افزایش میابد [16] بنابراین مطابق با شکل (۴) نمونه های پوشش داده شده در مقایسه با آلیاژ منیزیم بدون پوشش، افزایش تر شوندگی سطح را نشان می دهد. افزایش زبری سطح می تواند تر شوندگی سطح را به دلیل افزایش محل های تماس بین آب تا سطح را بهبود بخشد (شکل ۴ و جدول ۳) که اعمال پوششMAO بر روی AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از 79 درجه به 28 درجه می‌شود. با توجه به آنکه اگر زاویه در گستره صفر تا ۹۰ درجه تغییر کند سطح مورد نظر آبدوست خواهد بود میتوان نتیجه گرفت که نمونه ها دارای سطحی آبدوست است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به آزمون تعیین زاویه تماس سطحی در نمونه‌های (الف)AZ31، (ب) با پوشش (MAO)

جدول ۳ نشان دهنده‌ی زاویه‌ی تماس قطره با سطح نمونه

نمونه	زاویه تماس (°)
AZ31	79 ± ۱/2
MAO	28 ± ۱/7

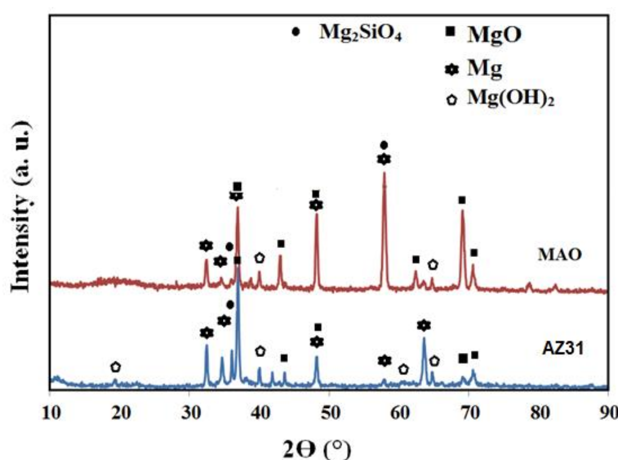
نتایج حاصل از میزان جذب آب برای نمونه‌های مختلف در جدول (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه AZ31 که بالاترین زاویه ترشوندگی را از بین نمونه‌ها به خود اختصاص داده است کمترین میزان جذب آب را داشته است. اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه میزان جذب آب را افزایش داده و دلیل آن منحصرا به مورفولوژی متخلخل آن بر می‌گردد که آب به تخلخل‌ها نفوذ کرده و در نتیجه جذب نمونه می‌شود. ضمن آنکه اعمال پوشش MAO بر روی سطح زاویه ترشوندگی را به 28 درجه کاهش داده است و این به آن معنا است که سطح به سمت آبدوستی رفته در نتیجه آب جذبی به سطح بیشتر خواهد بود.

جدول ۴ درصد جذب آب

نمونه	درصد جذب آب
AZ31	۱/۳5 ± ۰/۲۴
MAO	4/۵ ± ۰/۰۸

شکل (۵) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونه‌های AZ31 و نمونه با پوشش اکسیداسیون میکروجرقه (MAO) نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ31 پس از خوردگی در تطابق خوبی با کارت‌های استاندارد منیزیم هیدروکسید (JCPDS No. 01-082-2455)، منیزیم اکسید و منیزیم است. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس برای نمونه MAO در تطابق کامل با نتایج حاصل از آنالیز عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مبنی بر کاهش محصولات خوردگی است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان شدت پیک‌های اصلی مربوط به فاز منیزیم هیدروکسید کاهش یافته و حتی تعدادی از این پیک‌ها (پیک ها در زوایای ۱۹ و ۶۱ درجه) دیگر قابل مشاهده نیست. این گواهی دیگر بر کاهش شدت خوردگی و در نتیجه کاهش میزان محصولات خوردگی است.

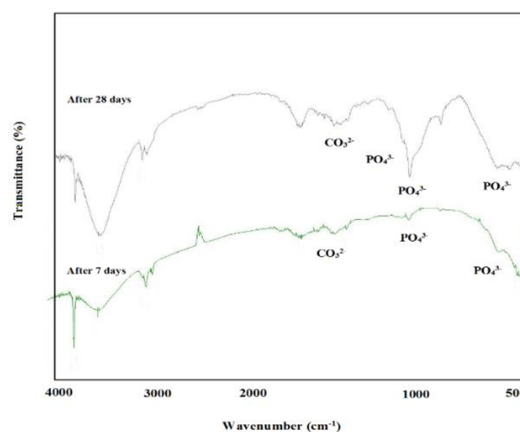
نتایج حاصل در تطابق باکار دیگر پژوهشگران بر روی آلیاژ AZ31 بوده است. در تحقیقی که توسط تیانگورا و همکاران [17] بر روی پوشش‌دهی آلیاژ AZ31 با ژلاتین انجام شده است، نشان داده شده است که اعمال پوشش پلیمری ژلاتین بر روی این آلیاژ تا حد زیادی میزان محصول خوردگی (منیزیم هیدروکسید) را کاهش داده است. البته باید توجه کرد که در این کار تحقیقاتی اعمال پوشش MAO منجر به تغییر نوع محصولات خوردگی از منیزیم هیدروکسید ناپایدار در محیط حاوی یون کلر به ترکیبات پایدار کلسیم فسفات در این محیط شده است که خود می‌تواند در کاهش سرعت خوردگی سهیم باشد.



شکل ۵ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونه‌های AZ31 و با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)

به منظور بررسی گروه‌های عاملی رسوب ایجاد شده بر روی نمونه AZ31 از آزمون طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در SBF استفاده شد. شکل (۶) حاصل از آزمون طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه مربوط به نمونه اندایز در دو زمان ۷ و ۲۸ روز غوطه وری را نشان می‌دهد. الگوی مربوط به بعد از غوطه‌وری در SBF به مدت ۷ روز پیوندهای به وجود آمده ناشی از آپاتیت را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در ۱۶۲۱ cm^{-1} و 501 متعلق به گروه هیدروکسیل (H-O) در ساختار آپاتیت است. پیک‌های مشخصه گروه فسفات در بازه ۴۰۰–۶۰۰، ۹۰۰–۱۱۰۰ cm^{-1} نمایان شده است که گواه رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در ۱۴۲۰ cm^{-1} مشاهده شد [17].

با توجه به طیف FTIR مربوط به ۲۸ روز غوطه‌وری، پیک‌های کششی دو قلویی مربوط به گروه فسفاتی در cm^{-1} ۱۰۸۳ و ۱۰۶۱ دیده می‌شود. در واقع در تمامی نمونه‌ها پیک‌های مربوط به گروه فسفاتی پس از ۷ روز غوطه‌وری هیچ-گونه دوقلویی بودن را از خود نشان نداده اند که دلیل این امر آمورف بودن ترکیب کلسیم فسفاتی ایجاد شده بر روی سطح است. اما با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۲۸ روز این ترکسیبات کریستاله شده و پیک‌های دو قلویی فسفاتی در بازه ۱۰۰۰ پدیدار شده اند [17].



شکل ۶ الگوی حاصل از طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به نمونه‌های MAO پس از ۷ و ۲۸ روز غوطه وری

نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژAZ31 با موفقیت اعمال شد. اعمال ولتاژ و زمان های مختلف ،منجر به ایجاد لایه‌ای مناسب برروی سطح آلیاژ منیزیم شد. نتایج حاصل از تست خوردگی (امپدانس الکتروشیمیایی) پس از یک ساعت نشان‌دهنده کاهش تمایل آلیاژ اندایز شده به خوردگی حفره‌ای بوده است. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژAZ31شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31 افزایش یافت (درصد جذب آب از ۱/۷درصد به ۳/۵ درصدافزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹ درجه به ۲۸ درجه می‌شود. با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۰تا ۹۰ درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می باشند اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31 منجربه ایجاد یک لایه متخلخل و ناهموار برروی سطح شده و در نتیجه منجربه ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. بمنظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه‌ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج حاصل نشان دهنده افزایش مقدار آپاتیت بر روی سطح و در واقع افزایش زیست فعالی بوده است. با توجه به این نتایج می توان نتیجه گرفت که اعمال آندایزینگ بر روی آلیاژ AZ31 می‌تواند منجر به بهبود رفتار این آلیاژ به عنوان کاشتنی‌های پزشکی شود.

لغت نامه

Micro-are Oxidation Coating(MAO)
پوشش اکسیداسیون میکروجرقه
Scaning Electron Microscope(SEM)
میکروسکوپ الکترونی روبشی
Fourier Transform Infrared Spectroscopy
تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز
Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی
Phase فاز
Biocompatibility زیست سازگاری
Stress Shielding سپر تنشی
Biodegradable مواد زیست تخریب پذیر
Toxic سمی
X-ray diffraction(XRD) پراش پرتوایکس
Simulated Body Fluid(SBF) محلول شبیه سازی شده بدن
Translation Electron Microscope(TEM)
میکروسکوپ الکترونی عبوری
Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)
طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه
Phosphate Buffered Saline (PBS) محلول بافر فسفات
Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
آنالیز عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Ghorbanian, L., Emadi, R., Razavi, S. M., Shin, H., Teimouri, A., "Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, pp. 275-280, 2013.

[2] Christenson, E. M., Ansecth, K. S., Bcuckcn, J. J. V. D., Chan, C. K., Ercan, B., Jansen, J. A., Laurencin, C. T., Li, W. J., Murugan, R., Nair, L. S., Ramakrishna, S., Tuan, R. S., "Nanobiomaterials application in orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, pp. 11-22, 2006.

[3] Katti K. S., "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 39, pp. 133-142, 2004.

[4] Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., and Jain, K., "Implant biomaterials: comprehensive review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, Vol. 3, pp. 52, 2015.

[5] Zomorodian, A., Garcia, M. P., Moura e Silva, T., Fernandes, J., Fernandes, M. H., Montemor, M. F., "Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 8660–8670, 2013.

[6] Bian, D., Zhou, W., Deng, J., Liu, Y., Li, W., Chu, X., "Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications", *Acta biomaterialia*, Vol. 64, pp. 421-436, 2017.

[7] Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., and Sankar, J., "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.

[8] Najeeb, S., Khurshid, Z., Matinlinna, J. P., Siddiqui, F., Nassani, M. Z., and Baroudi, K., "Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review", *International journal of dentistry*, Vol. 2015, 2015.

[9] Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A. and Ivanova, A. A., "Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis–A review", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 557-579, 2014.

[10] Wong, H. M., Yeung, K. W., Lam, K. O., Tam, V., Chu, P. K., Luk, K. D., *et al.*, "A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants", *Biomaterials*, Vol. 31, pp. 2084-2096, 2010.

[11] Arifvianto, B., Zhou, J., "Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: a review", *Materials*, Vol. 7, pp. 3588-3622, 2014.

[12] Razavi, M., Fathi, M.H., Savabi, O., Vashaee, D., Tayebi, L., "In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 41, pp. 168–177, 2014.

[13] Gu, X. N., Zheng, W., Cheng, Y., Zheng, Y.F., "A study on alkaline heat treated Mg–Ca alloy for the control of the biocorrosion rate", *Acta Biomateralia*, Vol. 5, pp. 2790–2799, 2009.

[14] Wu, C., Wen, Z., Dai, C., Lu, Y. and Yang, F., "Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3336–3347, 2010.

[15] Pozzo, L. d. Y., da Conceição, T. F., Spinelli, A., Scharnagl, N. and Pires, A. T., "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, Vol. 181, pp. 71-77, 2018.

[16] Tiyyagura, H., Fuchs-Godec, R., Gorgieva, S., "Biomimetic gelatine coating for less-corrosive and surface bioactive Mg–9Al–1Zn alloys", *Journal of material research*, Vol. 33, pp. 1449-1462, 2018.

[17] Chen, Q. Z., Thompson, I. D., Boccaccini, A. R., "45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2414-2425, 2006.